

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

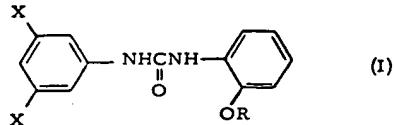
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0098152
JUL 1980

63225 C/36 C03 HOKK 16.01.79
HOKKO CHEM IND KK *J5 5098-152
16.01.79-JA-002267 (25.07.80) A01n-47/30 C07c-127/19
Fungicidal phenylurea derivs. - useful in control of rice blast,
helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber

Phenylurea derivatives of formula (I) are new:



(where X is halogen; R is H, lower alkyl, lower alkanoyl or lower alkylcarbamoyl).

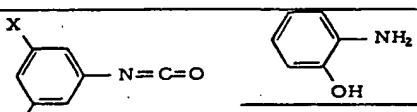
USE/ADVANTAGES

(I) have fungicidal effect, and are particularly effective in the control of blast of rice, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber.

PREPARATION

C(10-A13D, 12-A2). 2

47



X The prod. can be alkylated or acylated.

EXAMPLE

18.8 g of 2-aminophenol, 100 mg NEt₃, and 100 ml of acetone are placed in a flask, and a soln. of 11.0 g of 3,4-dichlorophenylisocyanate in 30 ml of acetone is dropwise added. The soln. is stirred for 2 hours. Removal of acetone gives 29.5 g of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-urea, m. pt. 185.0-185.5°C.

29.7 g of this cpd., 12.6 g of Me₂SO₄, 13.8 g K₂CO₃, and 150 ml of acetone are placed in a flask, and the mixt. is refluxed for 4 hours. Work-up gives 30.5 of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-methoxyphenyl)-urea, m. pt. 184.0-185.0°C.

60 parts of (I), 23 parts MEK and 17 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether are mixed to give an emulsion containing 60% active component. (4ppW108). J55098152
63225C

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑯ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
昭55-98152

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 127/19
A 01 N 47/30

識別記号

庁内整理番号
6794-4H
7142-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月25日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

④ フェニル尿素誘導体

② 特願 昭54-2267
② 出願 昭54(1979)1月16日
② 発明者 高橋健爾
伊勢原市下落合499-23
② 発明者 大山廣志

茅ヶ崎市提348番地B-22-19
② 発明者 和田拓雄
秦野市下大槻410番地下大槻団地1-10-304
② 出願人 北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町4丁目2番地

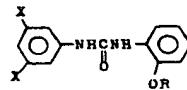
明細書

1. 発明の名称

フェニル尿素誘導体

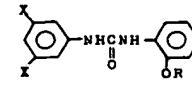
2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされるフェニル尿素誘導体

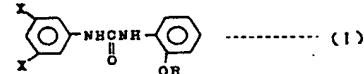
2) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされるフェニル尿素誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園用殺菌剤

3. 発明の詳細を説明

本発明は新規で有用なフェニル尿素誘導体に関するものであり詳しくは一般式(1)。



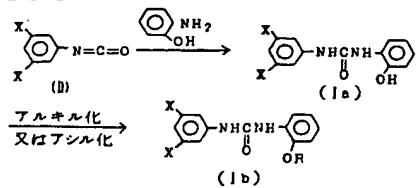
(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされるフェニル尿素誘導体およびこれらの誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園用殺菌剤に関するものである。

本発明者は農園用作物の病害防除に有用な薬剤を発明すべく多種の化合物を探索した。その結果前記一般式(1)で表わされるフェニル尿素誘導体が極めて高い防除活性を示し農園用殺菌剤として特に稻のいもち病、ごま葉枯病、キヌウリのべと病害に優れた防除効果を有する優れた薬剤であることを見い出した。

前記一般式(1)の化合物は次の反応経路により

製造することができる。

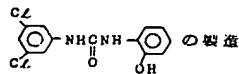
反応経路



(上記式中 X, R は一般式 (1) と同じ意味を有する)

次に本発明化合物を製造する方法を例示する。

実施例 1

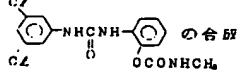


300ml フラスコに 2-アミノフェノール 18.8g、トリエチルアミン 100mg、アセトン 100ml を入れ水浴下搅拌しながら 3,4-ジクロルフェニルイソシアネート 110g をアセトン 30ml に溶解し滴下した。滴下後 2 時間搅拌を続けた。反応終了後、アセトンを減圧にて留去すると過記化合物が 29.5g 淡茶色結晶として得られた。ジオキサン-アセ

- 3 -

ル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロロホルム 150ml を入れ、アセチルクロライド 7.8g をクロロホルム 30ml に溶解し搅拌しながら水水浴下搅拌下した。滴下後 1 時間搅拌を続けた。反応終了後水を加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトニートラヒドロフラン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0℃ を示した。

実施例 4



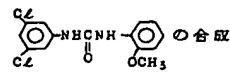
300ml フラスコに 3 - (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g、テトラヒドロフラン 150ml、メチルイソシアネート 6.3g、トリエチルアミン 100mg を入れ搅拌で 2 時間搅拌した。減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 35.3g 淡茶色結晶として得られた。

- 5 -

特開 昭55-98152(2)

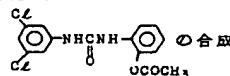
トン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 185.0~185.5℃ を示した。

実施例 2



300ml フラスコに 3 - (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とジメチルホウ酸 12.6g と無水硫酸カリウム 13.8g とアセトン 150ml を入れ 4 時間搅拌を続けた。反応終了後、水とベンゼンを加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 30.5g 淡茶色結晶として得られた。アセトンにて再結晶すると白色結晶となり融点 184.0~185.0℃ を示した。

実施例 3



300ml フラスコに 3 - (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とジメチルホウ酸 12.6g と無水硫酸カリウム 13.8g とアセトン 150ml を入れ 4 時間搅拌を続けた。反応終了後、水とベンゼンを加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 30.5g 淡茶色結晶として得られた。アセトンにて再結晶すると白色結晶となり融点 184.0~185.0℃ を示した。

- 4 -

アセトニートラヒドロフラン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 180.0~182.0℃ を示した。

前記一般式 (1) の代表化合物を例示すると第 1 表のとおりであるが本願発明はこれらに限定されるものではない。

第 1 表

| 化合物 番号 | 化学構造式 | 物性値 融点(℃) |
|-----------|-------|--------------|
| 1 | | 185.0~185.5 |
| 2 | | 184.0~185.0 |
| 3 | | 182.0~184.0 |
| 4 | | 180.0~182.0 |

- 5 -

- 6 -

化合物番号は以下の実施例および試験例においてお照される。

本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は粉剤(カレ型あるいはフローダスト型粉剤を含む)、水和剤、乳剤、粒剤、微粒剤およびその他一式に行なわれる形態の剤として使用することができる。本発明に使用される組体、または組体のいずれでもよく、また特定の組体に固定されるものではない。組体組体としては例えば植物の粘土類、カオリン、クレーけいそう土、タルク、シリカ類等が挙げられ、組体組体としては本発明に係る有効成分化合物に対して希薄となるものおよび非溶媒であつても補助剤により有効成分化合物を分散または溶解しうるものならは使用し得る。例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、ケロシン、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これに適当な界面活性剤、その他の補助剤例えば触媒剤、固形剤等を混合し、水溶液あるいは乳剤として使用できる。また本発明化合物は省力

- 7 -

70%を含有する水和剤を得る。

実施例8 (粒剤)

化合物番号4の化合物5部、ラウリルスルフエート1.5部、リグニンスルホン酸カルシウム1.5部、ペントナイト2.5部および白土6.7部にクレート1.5部を加えて混練後混練した後造粒し流動乾燥機で乾燥すると5%粒剤を得る。

次に本発明に係る農園芸用殺菌剤の防除効果を試験例により具体的に説明する。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直径9cmの素焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第3葉期苗に実施例3に準じて調製した乳剤の所定濃度液をペルジャーダスターを用いて均一に散布した。散布1日後にいもち病の胞子懸滴液を噴霧処理した。接種後一夜温室内条件(湿度95~100%、温度24~25°C)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し防除率を下記式により算出した。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

- 9 -

特開 昭55-98152(3)

化および防除効果を確実にするためにその他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物成長調節剤等と混合して使用することができる。

次に本発明化合物を使用する若干の実施例を示すが、主要化合物および添加物は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例5 (粉剤)

化合物番号1の化合物2部およびクレー9.8部を均一に混合粉碎すれば有効成分2%を含有する粉剤を得る。

実施例6 (乳剤)

化合物番号2の化合物6.0部、メチルエチルケトン2.3部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.7部を混合して溶解すれば有効成分6.0%を含有する乳剤を得る。

実施例7 (水和剤)

化合物番号3の化合物7.0部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部および白土2.3部を均一に混合して均一組成の微粉末状の有効成分

- 8 -

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例2 水稻いもちはがれ病防除効果試験

温室内で直径9cmの素焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第4本葉期苗に実施例2に準じて調製した水和剤を水で希釈し所定の濃度にした液を散布し、散布1日後に稻いもちはがれ病の分生胞子懸滴液を噴霧処理した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、下記式により防除率を算出した。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例3 トマトの疫病防除効果試験

温室内において直径9cmの素焼鉢で土耕栽培したトマト幼苗(品種:世界一、第二本葉期苗)に実施例4に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定濃度にした液を加圧噴霧器により散布した。散布1日後に馬鈴薯塊茎上に形成させたトマト疫

- 10 -

病斑の発生子のうを水で稀釈して塗布させ、トマト苗に点歯接種した。発根後 20 日の温室内（温度 9.5 ~ 9.8 ℃）に保ち、3 日後に調査して次式により防除価を算出した。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{発病葉数}}{\text{接種葉数}} \right) \times 100$$

その結果は第 2 表のとおりである。

試験例 4 キュウリベと病防除効果試験

温室内で直径 9 cm の紫砂鉢で土耕栽培したキュウリ（品種：相模半白の鉢 2 本葉期苗）に実施例 4 に準じて調製した水和剤を水で稀釈して所定の濃度にした液を加圧噴霧器により散布し散布 1 日後にベと病斑分生胞子のう懸濁液を噴霧接種した。発根 7 日後に第 1 葉の病斑面積歩合(%)を調査し、無散布区との対比で防除価(%)を算出した。試験は 1 区 3 連割で行ない平均防除価を試験例 1 のようにして算出した。その結果は第 2 表のとおりである。

- 11 -

トリルを含有する市販の殺菌剤である。

試験例 5 各種植物病原菌に対する抗病性試験

薬剤をアセトンに溶解し、その 1 ppm と 60 ℃ 前後に冷した培地（糞状菌： PBA 培地 pH 5.8；細菌： 粉耕培地 pH 7.0）20 ml を直径 9 cm のシャーレ内で混和し、所定濃度の薬剤含有培养平板を調整する。一夜上蒼をはずしてアセトンをとはしたのち、予め粉面培地で培養（糞状菌 24 ℃、細菌 28 ℃ 2 日間）した供試菌の胞子懸濁液を白金耳で薬剤含有培地上に噴霧する。糞状菌は 24 ℃、細菌は 28 ℃ で 48 時間培養後に各菌の生育状況を次記基準で調査した。その結果は第 3 表のとおりである。

調査基準（菌の生育基準）

- ： 菌の生育が全く認められないもの
- ±： 菌液塗抹部に菌のコロニー形成が認められるにすぎず、しかもその生育は著しく抑制されているもの
- ++： 菌液塗抹部に多くのコロニー形成が認められるが塗抹部全面を覆うにいたらずその生育に

- 13 -

特開 昭 55-98152(4)

第 2 表

| 試験例 番号 | 供試化合物 番号 | 散布濃度 (ppm) | 防除価 (%) | 基準 |
|-----------|-------------|---------------|------------|----|
| 1 | 1 | 200 | 100 | なし |
| 2 | 2 | - | 70 | - |
| 3 | 3 | - | 80 | - |
| 4 | 4 | - | 70 | - |
| | IBP | - | 85 | - |
| 2 | 1 | 500 | 89 | - |
| 3 | 3 | - | 87 | - |
| | トリアジン | - | 90 | - |
| 3 | 1 | - | 90 | - |
| | TPN | - | 85 | - |
| 4 | 1 | - | 100 | - |
| 2 | 2 | - | 100 | - |
| | TPN | - | 98 | - |

なお表中 IBP は 0.0 - ジイソプロピル S - ベンジルホスホロオレートをトリアジンは 2,4 - ジクロロ - 6 - (0 - クロロアニリノ) - 1,3,5 - トリアジンを、 TPN はテトラクロロイソフタロニ

- 12 -

著しく抑制されているもの

±： 菌液塗抹部は全面に菌の生育が認められるがその生育程度は劣るもの

++： 菌液塗抹部全面に菌の生育が認められしかも正常な生育をしているもの

++： 菌の生育は旺盛であり菌液塗抹部からみだし未塗抹部に進展しているもの

第 3 表

| 供試化 合物番 号 | 薬剤 濃度 (ppm) | 糞状菌 | | | | | | | | | | 細菌 | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | キ ニ ウ リ つ る わ れ 病 菌 | ト マ ト け か び 病 菌 | イ ネ カ か び 病 菌 | ブ ド ウ カ か び 病 菌 | ド ラ シ カ か び 病 菌 | ナ シ カ か び 病 菌 | イ ネ イ カ か び 病 菌 | イ ネ イ カ か び 病 菌 | サ イ イ カ か び 病 菌 | ヤ シ シ カ か び 病 菌 | イ ネ イ カ か び 病 菌 | 白 素 枯 病 菌 | | | | | | | | |
| 1 | 50 | - | ++ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | 無 添加 | - | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |

特許出願人 北興化学工業株式会社

- 14 -